

30.09.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月30日  
Date of Application:

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

PCT

出願番号 特願2002-287950  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-287950]

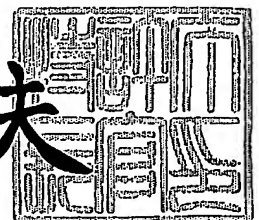
出願人 株式会社 ナノ技術研究所  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 PH14-056MI

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特  
許出願

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 1/00

【発明の名称】 高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材及びその  
製造方法

【請求項の数】 23

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県宝塚市野上 6 - 5 - 1 3 - 2 0 3

    【氏名】 三浦 春松

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府寝屋川市成田東町 2 0 番 1 9 号

    【氏名】 宮尾 信昭

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市正雀 2 - 7 - 2 7

    【氏名】 小川 英典

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県阿武郡阿武町大字奈古 3 0 3 2 - 5

    【氏名】 小田 和生

【発明者】

    【住所又は居所】 香川県高松市高松町 4 7 7 - 2 2

    【氏名】 勝村 宗英

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区田園調布 2 - 5 6 - 1 2

    【氏名】 水谷 勝

## 【特許出願人】

【識別番号】 599119950

【氏名又は名称】 三浦 春松

## 【特許出願人】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市成田東町20番19号

【氏名又は名称】 宮尾 信昭

## 【特許出願人】

【住所又は居所】 大阪府摂津市正雀2-7-27

【氏名又は名称】 小川 英典

## 【特許出願人】

【住所又は居所】 山口県阿武郡阿武町大字奈古3032-5

【氏名又は名称】 小田 和生

## 【特許出願人】

【識別番号】 591235175

【氏名又は名称】 勝村 宗英

## 【特許出願人】

【識別番号】 593205037

【氏名又は名称】 水谷 勝

## 【代理人】

【識別番号】 100090985

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 村田 幸雄

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016296

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 2】 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の窒化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 3】 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の炭化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 4】 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属のケイ化物（シリサイド）を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 5】 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の硼化物（ボライド）を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 6】 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として、（１）金属又は半金属の酸化物、（２）金属又は半金属の窒化物、（３）金属又は半金属の炭化物、（４）金属又は半金属のケイ化物（シリサイド）又は（５）金属又は半金属の硼化物（ボライド）から選ばれる２種以上の化合物を存

在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 7】 金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、窒素を 0.01～5.0 質量%含有するものであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 8】 金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、窒素を 0.1～2.0 質量%含有するものであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 9】 金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、金属酸化物の形態で酸素を 0.01～1.0 質量%含有したものであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 10】 金属ナノ結晶粒子の集合体の固化成形過程での脱窒を防ぐため、ナノ結晶金属より窒素との化学的親和力が大きい金属元素を含有せしめてなることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 11】 ナノ結晶金属形成成分が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、チタン、カルシウム、ベリリウム、アンチモン、イットリウム、スカンジウム、インジウム、ウラン、金、銀、クロム、ジルコニウム、錫、タングステン、タンタル、鉄、ニッケル、コバルト、銅、ニオブ、白金、バナジウム、マンガン、モリブデン、ランタン、ロジウム、炭素、珪素、硼素、窒素、リンから選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 12】 ナノ結晶金属形成成分が、歯科用白金属元素であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項 13】 ナノ結晶金属が、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al}$ 、 $\text{FeAl}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{TiAl}$ 、 $\text{TiAl}_3$ 、 $\text{ZrAl}_3$ 、 $\text{NbAl}_3$ 、 $\text{NiAl}$ 、 $\text{Nb}_3\text{Al}$ 、 $\text{Nb}_2\text{Al}$ 、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$ 、 $\text{Co}_3\text{Ti}$ 、N

$\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ )、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiNi}$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、又は $\text{Ni}_3\text{Al}$ — $\text{Ni}_3\text{Nb}$ 金属間化合物から選ばれるいずれか1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項14】 金属ナノ結晶粒子が、ボールミル等を用いるメカニカルミリング (MM) 又はメカニカルアロイング (MA) によって得られたものであることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【請求項15】 ナノ結晶金属形成成分の各微粉末を、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、ナノ結晶金属粉末を製造した後、同金属粉末をシース圧延 (Sheath Rolling)、スパークプラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering)、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とするナノ結晶金属バルク材の製造方法。

【請求項16】 ナノ結晶金属形成成分の各微粉末を、窒素源となる物質とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、高窒素濃度ナノ結晶金属粉末を製造した後、同金属粉末をシース圧延 (Sheath Rolling)、スパークプラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering)、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とするナノ結晶金属バルク材の製造方法。

【請求項17】 窒素源となる物質が、金属窒化物であることを特徴とする請求項16に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

【請求項18】 窒素源となる物質が、 $\text{N}_2$ ガス又は $\text{NH}_3$ ガスであることを特徴とする請求項16に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

【請求項19】 メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気、①. アルゴンガスなどの不活性ガス、②.  $\text{N}_2$ ガス、又は③.  $\text{NH}_3$ ガスか

ら選ばれるいずれか1種、又は④、①～③から選ばれる2種以上の混合ガスの雰囲気であることを特徴とする請求項15～18のいずれか1項に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

【請求項20】 メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気が、若干の $H_2$ ガスなどの還元性物質を加えたガスの雰囲気であることを特徴とする請求項19に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

【請求項21】 メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気が、真空又は真空中に若干の $H_2$ ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気であることを特徴とする請求項15又は16に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

【請求項22】 ナノ結晶金属形成成分の各微粉末と、金属窒化物を1～10体積%又はナノ結晶金属より窒素との化学的親和力の大きい窒素親和性金属を0.5～10質量%を、  
窒素源となる物質とともに混合し、  
ボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、高窒素ナノ結晶金属粉末を製造した後、  
同金属粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理し、  
その際のメカニカルアロイング(MA)過程及びメカニカルアロイング(MA)処理粉末の固化成形過程で前記添加窒化物を分散させるか又は前記金属元素の窒化物、炭窒化物等を析出・分散させ、  
高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とする請求項16～21のいずれか1項に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

【請求項23】 ナノ結晶金属の配合組成が、他元素を0～40質量%含有するものであり、その固化成形の温度が融点ないし融解温度より10%以上低い温度であることを特徴とする請求項15～22のいずれか1項に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】



【発明の属する技術分野】本発明は、金属、特に高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】金属材料の強さ、硬さは、ペッチの関係式が示すように、結晶粒径 $D$ が小さくなるほど増加し、このような関係は $D$ が数十nm付近までは同じように成立するので、結晶粒径をナノサイズレベルまで超微細化することは、金属材料を強化する最も重要な手段の一つである。

さらにまた、鉄、コバルト、ニッケル等の磁性元素では、結晶粒径 $D$ がミクロンのオーダーの範囲にある場合とは逆に、ナノオーダーの粒径範囲では $D$ は小になるほど、保磁力が低下し、軟磁性特性が向上するという報告もみられる。

しかし、溶解法で製造されている多くの金属材料の結晶粒径 $D$ は、通常数ミクロン～数千ミクロンであり、後処理によっても $D$ をナノオーダーにすることは難しく、例えば、鋼の結晶粒径微細化プロセスとして重要な制御圧延の場合でも、その到達できる粒径の下限は $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度である。従って、このような通常の方法では、ナノサイズまでに粒径を微細化した材料は得られない。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するものであって、下記の発明である。

本発明は、基本的には、元素状の金属又は半金属の粉末単体、又はこれに他元素等を添加した混合粉末のボールミル等を用いたメカニカルミリング（MM）又はメカニカルアロイング（MA）処理と、それにより得られたナノ結晶微粉末の固化成形処理により、結晶粒径をナノサイズのレベルまで微細化した場合に達成できるその限界に近い強さ（高強度）ないし硬さ（超硬質）及び耐食性をもつバルク材を提供することである。

【0004】

すなわち、本発明は、下記構成のナノ結晶金属バルク及びその製造方法である。

- (1) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、

前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(2) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の窒化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(3) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の炭化物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(4) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属のケイ化物（シリサイド）を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

#### 【0005】

(5) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の硼化物（ボライド）を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(6) 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として、①. 金属又は半金属の酸化物、②. 金属又は半金属の窒化物、③. 金属又は半金属の炭化物、④. 金属又は半金属のケイ化物（シリサイド）又は⑤. 金属又は半金属の硼化物（ボライド）から選ばれる2種以上の化合物を存在させてなることを特徴とする高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(7) 金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、窒素を0.01～5.0質量%含有するものであることを特徴とする前項(1)～(6)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(8) 金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、窒素を0.1～2.0質量%含有するものであることを特徴とする前項(1)～(6)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(9) 金属ナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、金属酸化物の形態で酸素を0.01～1.0質量%含有したものであることを特徴とする前項(1)～(8)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

#### 【0006】

(10) 金属ナノ結晶粒子の集合体の固化成形過程での脱窒を防ぐため、ナノ結晶金属より窒素との化学的親和力が大きい金属元素を含有せしめてなることを特徴とする前項(1)～(9)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(11) ナノ結晶金属形成成分が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、チタン、カルシウム、ベリリウム、アンチモン、イットリウム、スカンジウム、インジウム、ウラン、金、銀、クロム、ジルコニウム、錫、タンゲステン、タンタル、鉄、ニッケル、コバルト、銅、ニオブ、白金、バナジウム、マンガン、モリブデン、ランタン、ロジウム、炭素、珪素、硼素、窒素、リンから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする前項(1)～(10)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(12) ナノ結晶金属形成成分が、歯科用白金属元素であることを特徴とする前項(1)～(10)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(13) ナノ結晶金属が、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al}$ 、 $\text{FeAl}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{TiAl}$ 、 $\text{TiAl}_3$ 、 $\text{ZrAl}_3$ 、 $\text{NbAl}_3$ 、 $\text{NiAl}$ 、 $\text{Nb}_3\text{Al}$ 、 $\text{Nb}_2\text{Al}$ 、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$ 、 $\text{Co}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiNi}$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、又は $\text{Ni}_3\text{Al}$ — $\text{Ni}_3\text{Nb}$ 金属間化合物から選ばれるいずれか1種又は2種以上であることを特徴とする前項(1)～(10)のいずれか1項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

(14) 金属ナノ結晶粒子が、ボールミル等を用いるメカニカルミリング (M M) 又はメカニカルアロイング (MA) によって得られたものであることを特徴とする前項 (1) ~ (13) のいずれか 1 項に記載の高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材。

【0007】

(15) ナノ結晶金属形成成分の各微粉末を、  
ボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、ナノ結晶金属粉末を製造した後、

同金属粉末をシース圧延 (Sheath Rolling)、スパークプラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering)、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とするナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(16) ナノ結晶金属形成成分の各微粉末を、  
窒素源となる物質とともに混合し、  
ボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、高窒素濃度ナノ結晶金属粉末を製造した後、

同金属粉末をシース圧延 (Sheath Rolling)、スパークプラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering)、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とするナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(17) 窒素源となる物質が、金属窒化物であることを特徴とする前項 (16) に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(18) 窒素源となる物質が、 $N_2$ ガス又は  $NH_3$ ガスであることを特徴とする前項 (16) 記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(19) メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気が、①. アルゴンガスなどの不活性ガス、②.  $N_2$ ガス、又は③.  $NH_3$ ガスから選ばれるいずれか 1 種、又は④. ①~③から選ばれる 2 種以上の混合ガスの雰囲気であることを特徴とする前項 (15) ~ (18) のいずれか 1 項に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(20) メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気が、若干の  $H^2$  ガスなどの還元性物質を加えたガスの雰囲気であることを特徴とする前項 (19) に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(21) メカニカルミリング又はメカニカルアロイングを施す雰囲気が、真空又は真空中に若干の  $H^2$  ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気であることを特徴とする前項 (15) 又は (16) に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(22) ナノ結晶金属形成成分の各微粉末と、金属窒化物を 1～10 体積%又はナノ結晶金属より窒素との化学的親和力の大きい窒素親和性金属を 0.5～10 質量%を、

窒素源となる物質とともに混合し、

ボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、高窒素ナノ結晶金属粉末を製造した後、

同金属粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理し、

その際のメカニカルアロイング (MA) 過程及びメカニカルアロイング (MA) 処理粉末の固化成形過程で前記添加窒化物を分散させるか又は前記金属元素の窒化物、炭窒化物等を析出・分散させ、

高硬度・高強度で強靱な金属バルク材となすことを特徴とする前項 (16) ～ (21) のいずれか 1 項に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

(23) ナノ結晶金属の配合組成が、他元素を 0～40 質量%含有するものであり、その固化成形の温度が融点ないし融解温度より 10%以上低い温度であることを特徴とする前項 (15) ～ (22) のいずれか 1 項に記載のナノ結晶金属バルク材の製造方法。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態について説明する。

本発明では、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅などの単体金属の元素状粉末又はこれらの単体金属の粉末に他元素を添加したものをボールミル等を用いて、アルゴンガスなどの雰囲気中にて室温でのメカニカルミリング (MM)

又はメカニカルアロイング (MA) 処理を施す。

MM又はMA処理された粉末は、ボールミルによって付加された機械的エネルギーにより、10～20 nm前後の結晶粒径まで容易に微細化し、例えば粒径約25 nmまで微細化した鉄のビッカース硬さは1000程度となる。

次いで、そのようなMM、MA処理粉末を約7 mm内径のステンレス鋼チューブ (シース) に真空封入し、これを融点ないし融解温度より10%低い温度以下で圧延機を用いたシース圧延により固化成形すると、例えば鉄の場合は1.5 GPa以上の耐力を示す厚さ1.5 mm程度のシートを容易に製造することができる。

また、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅などの元素状粉末に炭素、ニオブ、チタンなど他元素等を0.5から15質量%程度添加した混合粉末に、ボールミル等を用いたメカニカルアロイング (MA) 処理を施すと、MA過程での微細化は一層促進され、その結晶粒径は数ナノオーダーのものとなる。

#### 【0009】

また、前項に記載のメカニカルアロイング (MA) 処理粉末に通常、MA処理過程で酸化鉄の形態で必然的に混入する酸素の量を0.5質量%程度までに調整し、固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制する。このような抑制効果を高めるため、メカニカルアロイング (MA) 処理粉末にAlN、NbNなどの粒子分散剤を1～10体積%、特に3～5体積%添加することはより好ましい。

#### 【0010】

本発明では、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅など単体金属の粉末又はこれらの単体金属の粉末に他元素を添加したものをメカニカルミリング (MM) 又はメカニカルアロイング (MA) 処理して、ナノサイズの結晶粒組織の粉末を製造し、これにシース圧延、押出し加工などの固化成形を施すと、メカニカルミリング (MM) 又はメカニカルアロイング (MA) 処理過程で必然的に生成する若干量の酸化鉄を、酸素量として0.5質量%程度まで調整することによって、その酸化鉄などの結晶粒界に対するピン止め効果 (pinning effect) により、結晶粒の粗大化が抑制されて、ナノ結晶材料の製造をより効果的に行うことができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例について添付図面を参照しながら説明する。

実施例 1 :

鉄と炭素の元素状混合粉末をメカニカルアロイング (MA) 処理 (MA 処理時間: 200 h) して、 $\text{Fe}_{99.8}\text{C}_{0.2}$  (質量%) の粉末試料を取得した。次いで、それをステンレス鋼チューブ (Sheath) へ真空封入した後、シース圧延 (Sheath Rolling) (成形圧力: 98 MPa、成形温度: 900 °C) して、下記表 1 に示す固化成形体 (バルク材) を得た。

固化成形体 (SR 成形体) の平均結晶粒径 D、  
ビッカース硬さ Hv 及び酸素分析値。

【表 1】

鉄と炭素の元素状混合粉末からのメカニカルアロイング (MA) 処理  $\text{Fe}_{99.8}\text{C}_{0.2}$  (質量%)  
粉末試料のステンレス鋼チューブ (Sheath) への真空封入による  
シース圧延 (Sheath Rolling) 固化成形体 (SR 成形片) の平均結晶粒径 D、  
ビッカース硬さ Hv、及び酸素分析値  
(MA 処理時間: 200h、成形圧力: 98MPa、成形温度: 900°C)

試料	D nm	Hv	酸素 質量%
SR 成形片 *	23	980	0.485

D の値は Scherrer の式を用いて算出

\* 厚さ約 1.4mm

## 【0012】

以上の実施例1、表1からみて、本発明によれば、MA処理による結晶粒のナノオーダーまでの超微細化により、そのビッカース硬さ $H_v$ は高炭素鋼のマルテンサイト組織を有する焼入れ材以上の硬さを示すものとなることが解った。

## 【0013】

実施例2:

図1は、鉄、コバルト、ニッケルの各元素の粉末に他元素(A)として炭素(C)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)などを15原子%加えた $M^{85}A^{15}$ (原子%) ( $M$ =鉄、コバルト又はニッケル)組成の元素状混合粉末を50h(時間)メカニカルアロイング(MA)処理したときの鉄、コバルト、ニッケルの各元素の平均結晶粒径の変化を示すグラフ図である。

ここで $D_{Fe}$ 、 $D_{Co}$ 、 $D_{Ni}$ はそれぞれ鉄、コバルト、ニッケルの平均結晶粒径(nm)である。本図より、鉄、コバルト、ニッケルの各元素の結晶粒微細化は、炭素、ニオブ、タンタル、チタンなどによって、より効果的に促進され、三元素とも数ナノオーダーの粒径まで微細化されることが解る。

また、銅、アルミニウム、チタンの場合も、他元素添加により、結晶粒の微細化が促進され、これらの元素においては、とくに炭素、リン、ホウ素の効果が大きかった。

他元素A:炭素(C)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、リン(P)、ホウ素(B)など(図中、窒素Nデータは鉄のみに関するもの)。

## 【0014】

図2は鉄の結晶粒径 $D_{Fe}$ と添加元素(A)の鉄中における粒界偏析因子 $\beta$ の常用対数 $\log \beta$ の値と関係を示すグラフ図である。

本図より $\log \beta$ の大きいものほどMA処理過程での結晶の微細化効果が大きいことが解る。

## 【0015】

図3はコバルトの結晶粒径 $D_{Co}$ と添加元素(A)のコバルト中における粒界偏析因子 $\beta$ の常用対数 $\log \beta$ の値との関係を示すグラフ図である。

本図より、この場合も $\log \beta$ の値の大きいものほどMA処理過程での結晶粒



の微細化効果が大きいことが解る。

#### 【0016】

実施例 3 :

図 4 は、鉄、クロム、ニッケル、タンタルの元素状混合粉末を窒化鉄とともに 100 h MA 処理して得た  $\text{Fe}_{64-y}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_8\text{Ta}_y\text{N}_{10}$  (原子%) ( $y = 0 \sim 15$ ) 試料の平均結晶粒径  $D$  (nm) とタンタルの添加量  $y$  (原子%) の関係を示したグラフ図である。

本図より、鉄と添加元素との二成分系材料において、その粒界偏析因子  $\beta$  の大きい元素は、鉄との多成分系材料においても、MA 処理過程での結晶粒の微細化効果が大きいことが示されている。

#### 【0017】

前記本発明で得られたナノ結晶金属バルク材は、下記のような用途に好適に使用される。

##### (1) ベアリング (軸受) 類、

本発明によるナノ結晶金属バルク材を軸受の回転部に用いると、前記の強度特性から、その使用量を大幅に減らすことができるので、これにより、使用材料の節減になるばかりでなく、軸受回転体部の遠心力の大きな低下を通じて、軸受運転時の使用電力を大きく低減することができる。

##### (2) 歯車類

歯車の材料に多く用いられている金属材料では、その表面部 (歯面部) には耐摩耗性をもたせ、そして内部には強い靱性をもたせるという相矛盾する性質を一つの部品に与える必要があるため、この場合は、歯面部への浸炭などと焼入・焼きもどしとを組み合わせたかなり高度な技術と熟練を要する表面硬化処理が必要となるが、本発明による、例えば押し出し加工で製造した超硬質で強靱な特性を有するナノ結晶金属バルク材をこれに用いる場合は、そのような表面硬化などの処理は不要である。

##### (3) 熱間加工用工具、押出工具類

例えば、高温切削工具材として多く用いられているモリブデン系の高速度鋼のような焼入れ・焼きもどし材では、そのマトリックスが昇温域で不安定な焼きも

どしマルテンサイト相からなるために、400℃付近の温度以上では急激に軟化する性質をもっている。しかし本発明によるナノ結晶金属バルク材は、そのマトリックス自体が安定相からなるため、そのような温度域で急激な軟化を示すことはないので、より優れた熱間加工向けの工具材料として用いることができる。

また、本発明によるナノ結晶金属バルク材は、上記のような熱的に比較的安定なマトリックスからなるため、使用時に熱的变化の激しい押出し工具などにも、より効果的に用いることができる。

#### (4) 医療器具類その他

チタン系バルク材や高窒素クロム-マンガン系オーステナイト鋼は、ニッケルを含有するクロム-ニッケル系オーステナイトステンレス鋼と異なり、人体に皮膚炎などの疾病をひき起こすことがなく、外科医が用いるメス、医療用低温器具類、その他一般用のナイフ、工具類の材料としても有望といえる。

#### 【0018】

【発明の効果】 以上述べたとおり、本発明によれば、金属単体又はこれに他元素を添加した粉末材料をメカニカルミリング (MM) 又はメカニカルアロイング (MA) 処理すると、いずれも超微細結晶粒組織をもつ粉末となり、同粉末の融点ないし融解温度より10%低い温度以下での固化成形により、そのバルク材の製造をより容易に達成できる。

鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウムなどの実用金属単体の粉末に炭素、ニオブ、チタンなどを添加した混合粉末をメカニカルアロイング (MA) 処理すると、より超微細な結晶粒組織となり、前記のような固化成形により、容易にナノ結晶粒組織をもつバルク材となって、その強さ、硬さは溶解法よるものに比べ、はるかに高い値を示す。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明実施例で用いられる鉄、コバルト、ニッケル各元素の粉末に他元素 (A) を15原子%添加し、50hメカニカルアロイング (MA) 処理したときの各元素の平均結晶粒径を示すグラフ図である。

【図2】 本発明実施例で用いられる鉄の結晶粒径 $D_{Fe}$ と添加した溶質元素の粒界偏析因子 $\beta$ の対数 $\log \beta$ との関係を示すグラフ図である。

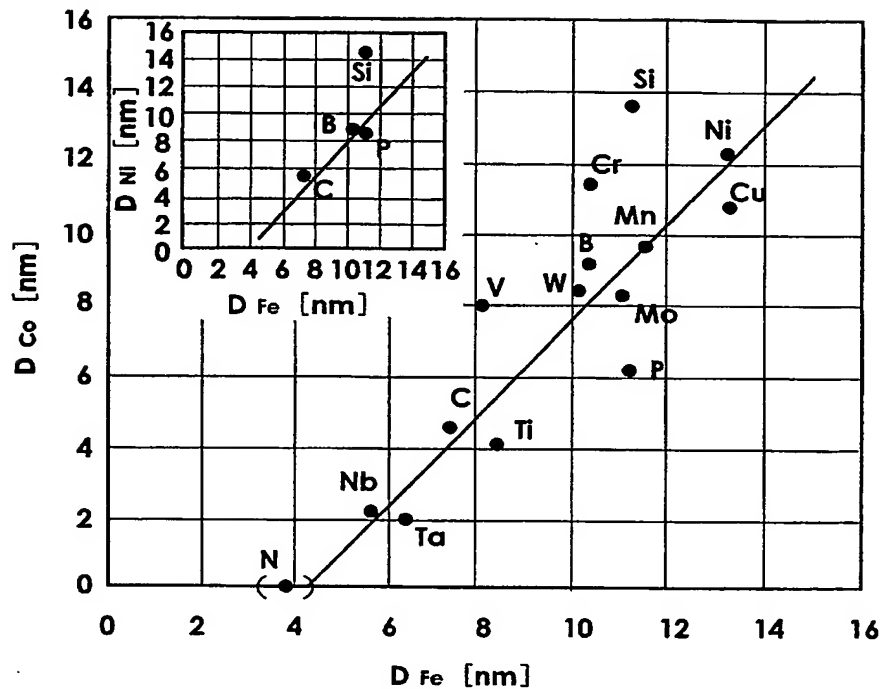
【図 3】 本発明実施例で用いられるコバルトの結晶粒径  $D_{Co}$  と添加した溶質元素の粒界偏析因子  $\beta$  の対数  $\log \beta$  との関係を示すグラフ図である。

【図 4】 本発明実施例で用いられる試料の結晶粒径  $D$  とタンタルの添加量（原子％） との関係を示すグラフ図である。

【書類名】

図面

【図 1】



鉄、コバルト、ニッケル各元素の粉末に、C、Nb、Ta、Tiなどの他元素を15原子%加えてメカニカルアロイング(MA)処理したときの各元素の結晶粒径の変化

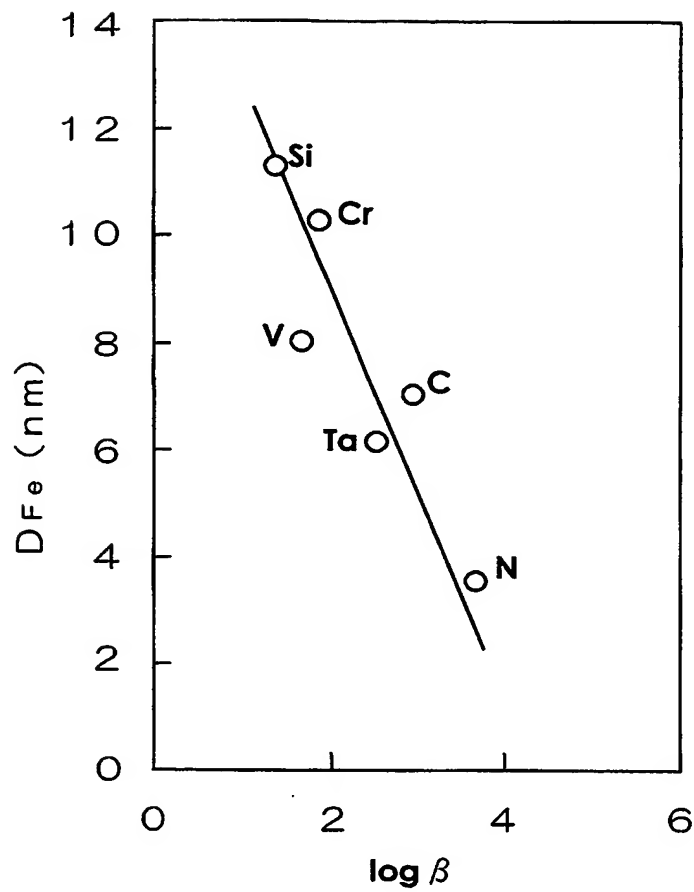
MA処理時間: 50h

D<sub>Fe</sub>: 鉄の平均結晶粒径、

D<sub>Co</sub>: コバルトの平均結晶粒径、

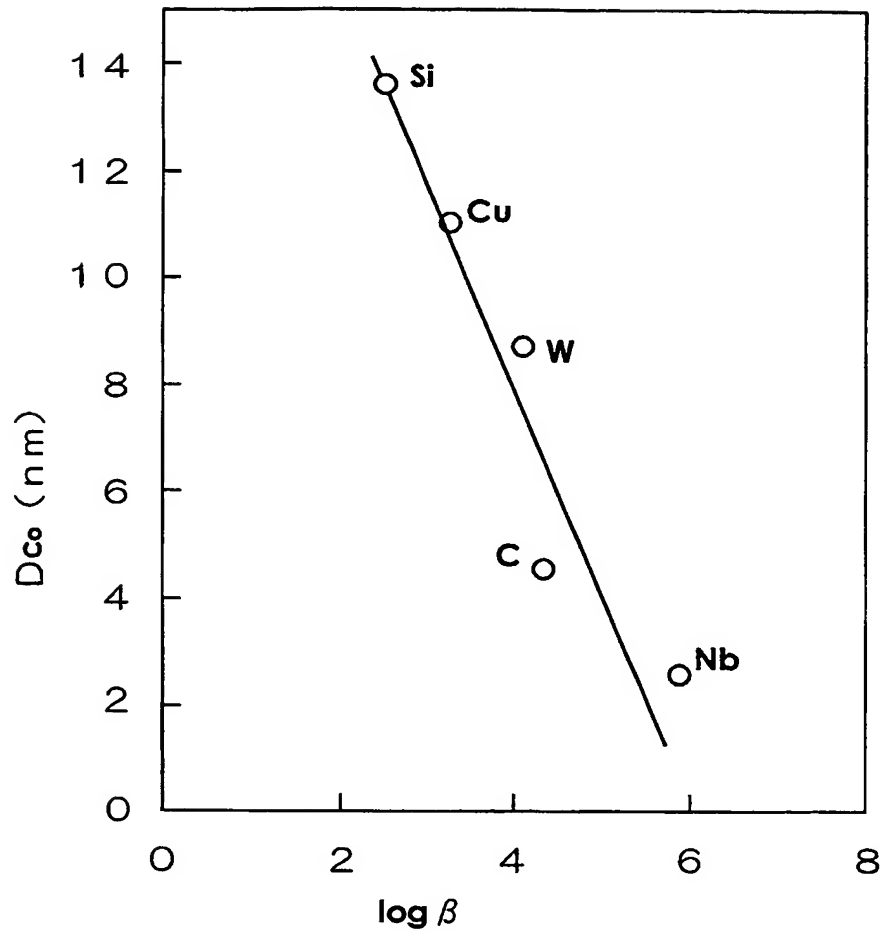
D<sub>Ni</sub>: ニッケルの平均結晶粒径

【図 2】



鉄の結晶粒径  $D_{Fe}$  と添加溶質元素 (A) の  
粒界偏析因子  $\beta$  の常用対数  $\log \beta$  との関係。  
添加溶質元素 A：炭素 (C)、窒素 (N)、  
タンタル (Ta)、バナジウム (V) など。

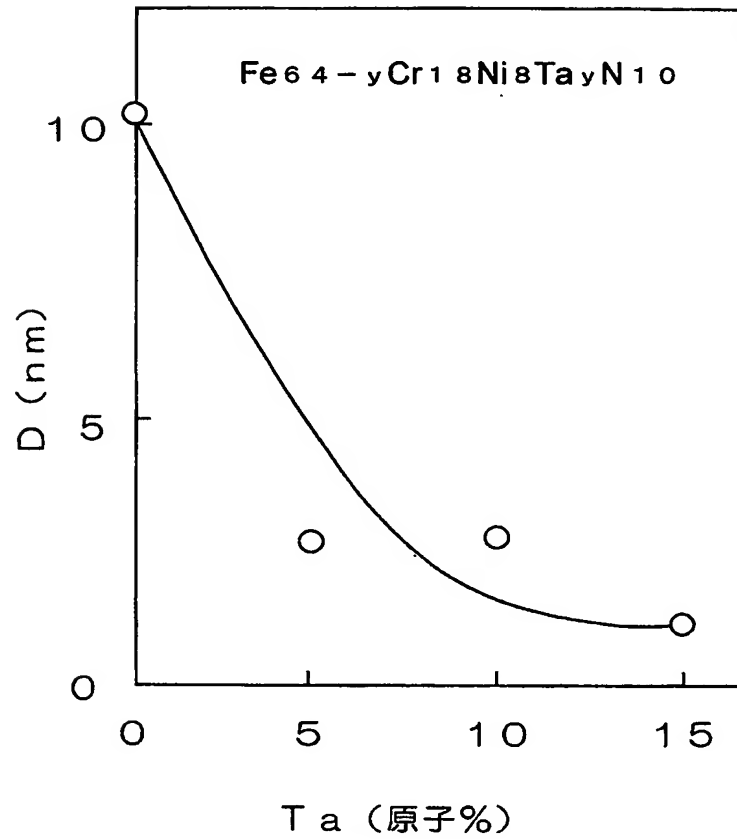
【図 3】



コバルトの結晶粒径  $D_{Co}$  と添加溶質元素 (A) の  
粒界偏析因子  $\beta$  の常用対数  $\log \beta$  との関係。

添加溶質元素 A：ニオブ (Nb)、炭素 (C)、  
タングステン (W) など。

【図 4】



鉄合金試料の結晶粒径  $D$  (nm) とタンタル (Ta) の添加量 (原子%) との関係

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材及びその製造方法の提供。

【解決手段】 金属ナノ結晶粒子の集合体よりなる金属バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物、窒化物、炭化物、硼化物等を存在させてなるものである。

ナノ金属バルク材形成成分の各微粉末を、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって、ナノ金属粉末を製造した後、粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理して高硬度・高強度で強靱なナノ結晶金属バルク材となす。

【選択図】 図 1



【書類名】 出願人名義変更届

【整理番号】 PH14-056MI

【提出日】 平成15年 7月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-287950

【承継人】

【住所又は居所】 山口県萩市大字椿東字梶ヶ原 2 2 3 3 番地

【氏名又は名称】 株式会社 ナノ技術研究所

【代表者】 三浦 春松

【承継人代理人】

【識別番号】 100090985

【弁理士】

【氏名又は名称】 村田 幸雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016296

【納付金額】 4,200円

【ブルーフの要否】 要

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-287950
受付番号	50301255166
書類名	出願人名義変更届
担当官	神田 美恵 7397
作成日	平成15年 9月11日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【承継人】

【識別番号】	503272298
【住所又は居所】	山口県萩市大字椿東字梶ヶ原 2233番地
【氏名又は名称】	株式会社 ナノ技術研究所

## 【承継人代理人】

【識別番号】	100090985
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋3丁目2番11号 北八重洲ビル 東京知財事務所
【氏名又は名称】	村田 幸雄

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 9 5 0

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 5 9 9 1 1 9 9 5 0 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 9 年    8 月 2 5 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住    所

兵 庫 県 宝 塚 市 野 上 6 - 5 - 1 3 - 2 0 3

氏    名

三 浦    春 松

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 9 5 0

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 5 9 1 2 3 5 1 7 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 7 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

香川県高松市高松町 4 7 7 - 2 2

氏 名

勝村 宗英

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 9 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 3 2 0 5 0 3 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区田園調布 2 - 5 6 - 1 2

氏 名

水谷 勝

特願 2002-287950

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[502352759]

1. 変更年月日

2002年 9月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府寝屋川市成田東町20番19号

氏 名

宮尾 信昭

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 9 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 2 3 5 2 7 6 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 9 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府摂津市正雀 2 - 7 - 2 7

氏 名

小川 英典

特願 2002-287950

出願人履歴情報

識別番号

[502352771]

1. 変更年月日

2002年 9月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

山口県阿武郡阿武町大字奈古3032-5

氏 名

小田 和生



特願 2002-287950

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[503272298]

1. 変更年月日

2003年 7月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

山口県萩市大字椿東字梶ヶ原2233番地

氏 名

株式会社 ナノ技術研究所